

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 01 AUG 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 31 895.6

**Anmeldetag:** 12. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Beschichtete Zubereitungen, enthaltend Diformiate

**IPC:** C 07 C, B 01 J, A 23 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

HolB

Beschichtete Zubereitungen, enthaltend Diformiate

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Benzoesäure und Benzoesäurederivaten beschichtete Zubereitungen enthaltend Diformiate sowie die Verwendung dieser Zubereitungen.

Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

E 424017 lehrt die Herstellung von ameisen-sauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.

Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind ameisen-saure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.

GB 1,505,388 offenbart die Herstellung carbonsaurer Carboxylat-Lösungen durch Mischen von Carbonsäure mit einer basischen Verbindung des gewünschten Kations in wässriger Lösung. So wird beispielsweise bei der Herstellung carbonsaurer Ammoniumcarboxylat-Lösungen Ammoniakwasser als basische Verbindung eingesetzt.

US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von ameisen-sauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches,

Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

Die unveröffentlichten deutschen Anmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Formiaten.

Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.

WO 96/35337 A1 beschreibt Tierfuttermittel und Tierfutterzusätze, welche Diformiate, insbesondere Kaliumdiformiat enthalten.

WO 97/05783 A1 (EP 845 947 A1) beschreibt ein Verfahren zur Kühlung und zur Konservierung von Fisch bei dem ein Kühlmittel mit Ameisensäure und/oder Mono/Di oder Tetrasalzen der Ameisensäure eingesetzt wird. In einer Ausführungsform wird dem Kühlmittelmedium eine C1 bis C4 Monocarbonsäure zugesetzt.

WO 98/19560 (EP 957 690 A1) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Fischfutters bei dem Ammonium-, Natrium oder Kaliumdiformiat und Ameisensäure in ein Fischprodukt gegeben werden vor der Zugabe der weiteren Futtermittelbestandteile und Verarbeitung zu Fischfutter.

WO 98/20911 A1 (EP 961 620 B1) beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von feuchtem organischem Abfall, bei dem man eine wässrige Zubereitung aus den Mono- und Disalzen von Format, Acetat oder Propionat einsetzt.

WO 01/19207 A1 beschreibt ein flüssiges Konservierungsmittel /Acidifier für Grass sowie landwirtschaftliche Erzeugnisse, Fische und Fischprodukte sowie Fleischprodukte, welches mindestens 50 Gew.-% Ameisensäure und Formate, Ammoniumtetraformat und 2-6 Gew.-% Kalium oder 2-10 Gew.-% Natrium in Form ihrer Hydroxide oder Formate enthält.

Die gemäß EP 0 824 511 B1 erhältlichen Diformiate können in einem sich dem Herstellungsverfahren anschließenden Schritt getrocknet werden. Man erhält Produkte, die als Pulver vorliegen und in der Regel unter 5 Gew.-% Wasser aufweisen. Die so erhältlichen Diformiate sind jedoch zur Formulierung in komplexen Substraten ungeeignet.

Kommerziell erhältliche Zubereitungen enthaltend Diformiate, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung FORMI™ für die Tierernährung erhältlich sind, können nicht in sog. Prämixe eingearbeitet werden, da es zu Verklumpungen und oder Verbackungen des Prämixes kommt, der eine weitere Verarbeitung des Prämixes zu Futtermitteln unmöglich macht.

Bei der Herstellung von Futtermitteln werden Vitamine, Mineralstoffe, Spurenelemente, organische Säure und ggfls. Enzyme in Form sogenannter „Prämixe“ oder „Base-Mixe“ zubereitet und dann mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels gemischt. Mischt man die nach dem Stand der Technik bekannten (so z.B. nach EP 0 824 511 B1 erhältlichen) Diformiate in einen „Prämix“ ein, kommt es zu Verklumpungen und Verbackungen sowie zum Abbau von Inhaltsstoffen des Prämix.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Zubereitungen zu Verfügung zu stellen, die es ermöglichen Diformiate in komplexen Substrate, beispielsweise in Tierfuttermitteln oder Prämixen für Tierfuttermitteln einzuarbeiten, ohne dass es zu Verklumpungen oder Verbackungen des Substrates kommt. Dabei ist von besonderem Interesse, dass die übrigen Inhaltsstoffe des komplexen Substrats durch die Zumischung nicht beeinflusst werden. Besondere Bedeutung bei den komplexen Substraten haben die sogenannten „Base-Mixe“ wie sie üblicherweise für die Futtermittelherstellung verwendet werden.

Nachteilig an den Zubereitungen des Standes der Technik sind u.a. die fehlende selektive Wirkung auf Mikroorganismen. Im Bereich der Tierernährung ist insbesondere die selektive Beeinflussung von pathogenen Mikroorganismen (wie beispielsweise E. coli, Salmonella) unter gleichzeitigem Erhalt und oder Förderung der gewünschten Mikroflora wünschenswert. Dies ist mit den Zubereitungen des Standes der Technik nicht ausreichend möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von Zubereitungen, welche insbesondere in der Tierernährung als Leistungsförderer und Wachstumsförderer eingesetzt werden können und gegenüber den im Stand der Technik bekannten Zubereitungen ein verbessertes Leistungsprofil bei gleichzeitig guter technischer Handhabbarkeit zeigen

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung sind demnach beschichtete Zubereitungen, enthaltend Diformiate der allgemeinen Formel



wobei das Beschichtungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate

Der Begriff „beschichtete Zubereitungen“ umfasst dabei alle Zubereitungen, bei denen die Oberfläche der Partikel der Zubereitung zu mindestens 50, insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % bedeckt ist. Die Begriffe „beschichtet“, „verkapselt“, „umhüllt“ und „gecoatet“ werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet. Entsprechend werden die Begriffe Beschichtungsmittel/material, Coating-Material, Hüllmittel und Beschichtungsmittel synonym verwendet.

Beschichtete Zubereitungen sind insbesondere solche Zubereitungen, die im Kontakt mit Calciumcarbonat chemisch weitgehend unverändert bleiben. Ein Parameter für eine chemische Veränderung der Diformiate ist die Freisetzung von  $\text{CO}_2$ .

#### Diformiate

Diformiate und ihre Herstellung sind im Stand der Technik beschrieben. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Diformiate sind beispielsweise nach dem in der DE 10 824 511 B1 beschriebenen Verfahren erhältlich oder nach den in den noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0 beschriebenen Verfahren.

Als Diformiate geeignet sind Natriumdiformiat, Kaliumdiformiat, Cäsiumdiformiat sowie Ammoniumdiformiat. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Diformiat Kaliumdiformiat eingesetzt. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Diformiate in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

#### Beschichtungsmittel

Der Fachmann wählt die Methode der Beschichtung in Abhängigkeit von dem eingesetzten Beschichtungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen mit einem Beschichtungsmittel versehen, welches wenigstens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.

Benzoesäurederivate sind beispielsweise hydroxysubstituierte Benzoesäuren, insbesondere p-Hydroxybenzoesäure.

Als Salze der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Benzoesäure sowie Ammoniumbenzoat genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-benzoate. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumbenzoate. Als Erdalkalisalze seien genannt Calcium, Strontium und Magnesiumbenzoate, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumbenzoate.

Als Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien die Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol.

Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole, exemplarisch sei 1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.

Bevorzugt sind Methylbenzoat, Ethylbenzoat, n-Propylbenzoat und Isopropylbenzoat sowie Ethyl-p-Hydroxybenzoat, Natriummethyl-p-hydroxybenzoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Natriumpropyl-p-hydroxybenzoat, Methyl-p-hydroxybenzoat und Natriummethyl-p-hydroxybenzoat.

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Benzoate in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Für die Beschichtung kann z.B. eine möglichst hochkonzentrierte, noch sprühfähige Flüssigkeit, wie z. B. eine bis 50 Gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer der genannten Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden. Ebenso könne pulverförmige Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Diformiaten weitere Bestandteile enthalten. Die Wahl der weiteren Bestandteile richtet sich dabei nach dem gewählten Einsatzgebiet der so erhältlichen Zubereitungen. Als weitere Bestandteile im Sinne der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise folgende Stoffe genannt: Organischen Säuren, Vitamine, Carotinoide, Spurenelementen, Antioxidantien, Enzyme, Aminosäuren, Mineralstoffen, Emulgatoren, Stabilisatoren, Konservierungsmittel, Bindemittel, Antibackmittel und/oder Geschmacksstoffe.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Diformiaten Träger enthalten. In dieser Ausführungsform liegen die Diformiate bevorzugt an den Träger gebunden vor. Als Träger eignen sich „inerte“ Trägermaterialien, d.h. Materialien die keine negativen Wechselwirkungen mit den in der erfindungsgemäßen Zubereitung eingesetzten Komponenten zeigen. Selbstverständlich muss das Trägermaterial für die jeweilige Verwendungen als Hilfsstoff, z.B. in Tierfuttermitteln, unbedenklich sein. Als Trägermaterialien eignen sich sowohl anorganische als auch organisch Träger. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermolekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höhermolekulare organische Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, Kieselgur oder Kieselsäure bzw. Kieselsäurederivate, wie z.B. Siliziumdioxide, Silicate oder Kieselgele. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbesondere Maisstärke, Maisspindelmehl, gemahlene Reishüllen, Weizengrieskleie oder Getreidemehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder -Kleie oder Gemische davon.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Diformiaten Zuschlagstoffe enthalten. Unter "Zuschlagstoffen" werden Stoffe verstanden, die der Verbesserung der Produkteigenschaften, wie Staubverhalten, Fließigenschaften, Wasseraufnahmefähigkeit und Lagerstabilität dienen. Zuschlagstoffe

und/oder Mischungen davon können auf der Basis von Zuckern z.B. Lactose oder Maltodextrin, auf der Basis von Getreide- oder Hülsenfruchtprodukten z.B. Maisspindelmehl, Weizenkleie und Sojaschrot, auf der Basis von Mineralsalzen u.a. Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Kaliumsalze, sowie auch D-Pantothersäure oder deren Salze selbst (chemisch oder fermentativ hergestelltes D-Pantothersäuresalz) sein.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können die weiteren Bestandteile, Träger und Zuschlagsstoffe in Mischungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen liegen üblicherweise in fester Form, wie z.B. Pulver, Agglomerat, Adsorbat, Granulat und/oder Extrudat vor. Die Pulver weisen üblicherweise eine mittlere Partikelgröße von 20 µm bis 5000 µm auf.

#### Verfahren zur Herstellung

1 µm bis 10'000 µm, insbesondere

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen sind alle Verfahren geeignet, bei denen man Zubereitungen erhält, deren Oberfläche zumindest zu 50 % insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % bedeckt ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen, bei dem man die Diformiate durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.

Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmittel sublimiert und auf den zu beschichtenden Zubereitungen desublimiert, d.h. niedergeschlagen. Solche Verfahren sind aus der Literatur bekannt als Sublimations- oder Desublimationsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es das Beschichtungsmittel homogen und in gewünschten Schichtdicken aufzutragen. Das Verfahren der Sublimation und Desublimation ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Kapitel 4.1. Geeignete Verdampfer (Sublimatoren) sind solche wie in Ullmanns a.o.o Kapitel 5.1 beschrieben, Kondensatoren (Desublimatoren) wie in Kapitel 5.2 beschrieben, Apparateausführungen und Verschaltungen sind in den Abbildungen 5,6,7, 9 und 10 beschrieben auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Als weiterer möglicher Kondensator sei die Wirbelschicht genannt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate bei dem man die Diformiate,

gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in einem geeigneten Apparat vorlegt und mit dem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile, beschichtet.

Als geeignete Apparate seien exemplarisch genannt: Mischer, Wirbelschicht, Dragiertrommeln, Kugelcoater, etc..

Die vorteilhafterweise pulverförmig vorliegenden Diformiate (z.B. in kristalliner, amorpher Form, in Form von Adsorbaten, Extrudaten, Granulaten und oder Agglomeraten) werden hierbei in dem geeigneten Apparat, bevorzugt in einer Wirbelschicht oder einem Mischer vorgelegt. Die Diformiate werden, ggfls zusammen mit sogenannten Zuschlagstoffen und weiteren Bestandteilen vorgelegt. Pflugscharen, Schaufeln, Schnecken oder ähnliches sorgen für eine mehr oder minder intensive Produktdurchmischung. Klassische Beispiele sind Pflugscharmischer, Konusschneckenmischer oder ähnliche Apparate.

Auch sehr flache, kasten- oder trogförmige Bauformen mit einer oder mehreren Schnecken sind einsetzbar. Weitere Bauformen sind schnelllaufende Mischer wie z.B. der Turbolizer® Mixer/Coater von Hosokawa Micron B.V. sowie alle Arten von Trommelcoatern oder Dragiertrommeln.

Alternativ ist die Produktdurchmischung über eine Bewegung des gesamten Behälters möglich. Beispiele hierfür sind Taumelmischer, Trommelmischer oder ähnliches. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von pneumatischen Mixern. Die Mischung von Feststoffen ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000, Mixing of Solids beschrieben.

Die Beschichtung kann entweder direkt in dem Apparat nachgeschaltet durchgeführt werden.

Das genannte Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden (in entsprechend diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mixern)

In Einzelfällen kann es erforderlich sein, beim Aufbringen des Beschichtungsmittels oder unmittelbar danach/davor Puderungsmittel wie Talkum, Silikate oder ähnliches zum Vermeiden von Verklebungen zuzugeben.

Die Dosierung/Zugabe des Beschichtungsmittels erfolgt ggfls zusammen mit weiteren Bestandteilen üblicherweise über Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen. Beispiele

hierfür sind Lanzen, Brauseköpfe, Einstoff- oder Mehrstoffdüsen, in seltenen Fällen rotierende Tropf- oder Zerstäubungseinrichtungen. Im einfachsten Fall ist die Zugabe auch lokal als konzentrierter Strahl möglich.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate bei dem man Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt und Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt.

In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird das zunächst feste Beschichtungsmittel in einen geeigneten Apparat gegeben und infolge einer Wandbeheizung des Apparats oder der Mischelemente oder infolge des mechanischen Energieeintrags geschmolzen oder erweicht. Die Diformiate und gegebenenfalls weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe werden zugegeben und mit dem geschmolzenen oder erweichten Beschichtungsmittel überzogen.

In einer Ausführungsform dieses Verfahrens werden zusätzlich zum werden Beschichtungsmittel Träger im Mischer vorgelegt und ggfls. vorgemischt und infolge hohem mechanischem Energieeintrags im selben oder in separaten Apparaten (Beispiele sind alle bereits genannten Mischer aber auch langsamlaufende Mühlen und Trockner) werden die Diformiate sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen beschichtet.

Die Zugabe der Beschichtungsmittel kann bei Überdruck, Normaldruck oder bei Unterdruck gegen Atmosphäre, vorzugsweise bei Normaldruck und Unterdruck erfolgen.

In einzelnen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Diformiate sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder das Beschichtungsmittel vorzuheizen oder zu kühlen (Veränderung von Viskosität, Veränderung der Benetzungseigenschaften, Beeinflussung der Erstarrungseigenschaften) sowie Wärme über die Behälterwand und/oder die Mischwerkzeuge zuzuführen oder zu entziehen. In einzelnen Fällen kann es erforderlich sein, Wasser- oder Lösungsmitteldämpfe abzuführen. Eine Veränderung der Benetzungseigenschaften kann auch durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen wie Emulgatoren oder ähnliches erreicht werden.

Zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften kann es vorteilhaft sein, den Mischer zu evakuieren sowie ggfls mit Schutzgas zu überdecken. In Abhängigkeit vom Beschichtungsmaterial ist dies mehrfach zu wiederholen.

Die Zugabe der Diformiate, ggfls. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen sowie der Beschichtungsmittel kann bei Bedarf an unterschiedlichen Orten im Apparat erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen diskontinuierlich oder kontinuierlich in Wirbelschichten erfolgen. Die Bewegung der Partikeln erfolgt durch das gegebenenfalls heiße oder gekühlte Wirbelgas. Als Wirbelgas sind z.B. Luft oder auch Inertgas (z.B. Stickstoff) geeignet. In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, über die Behälterwand sowie über die Wirbelschicht eingetauchte Wärmetauscherflächen Wärme zuzuführen oder zu entziehen. Geeignete Wirbelschichten sowie die erforderliche Peripherie sind Stand der Technik.

Die diskontinuierliche oder kontinuierliche Dosierung und gegebenenfalls die Vorheizung der Diformiate, gegebenenfalls der weiteren Bestandteile und Zuschlagstoffe erfolgt durch oben beschriebenen Einrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind.

Beispielsweise können die Diformiate in einem Wirbelbett vorgelegt werden. Diese werden verwirbelt und durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion oder einer Schmelze eines geeigneten Beschichtungsmittels beschichtet.

Nützlich sind nach dem Stand der Technik bekannte Einbauten, welche eine gezielte Durchmischung des zu beschichtenden Feststoffs unterstützen. Beispiele hierfür sind drehende Verdrängungskörper, Wursterrohre aber auch speziell gefertigte Wirbelbodengeometrien (Neigung und/oder Perforierung des Bodens) oder die Unterstützung der gezielten Feststoffbewegung durch sinnvoll angeordnete Düsen, z.B. tangential angeordnete Einstoff- oder Zweistoff oder Mehrstoffdüsen.

Die Herstellung von beschichteten Zubereitungen, enthaltend Diformiate kann in Einzelfällen vorteilhaft in Kombination von Mischer und Wirbelschicht erfolgen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate bei dem Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel dispergiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.

In einer Ausführungsform dieses Verfahren können die Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Form einer Schmelze eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen erhalten, indem man die Diformiate (und gegebenenfalls die weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe) in Schmelzen der Beschichtungsmittel suspendiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerstäubt und/oder zerteilt und erstarren lässt.

Diese Suspensionen werden anschließend in einem Kaltgasstrom –mit und ohne Verwendung von Bepuderungsmitteln – zerstäubt, so dass beschichtete Zubereitungen, enthaltend Diformiate, entstehen. Diese Verfahren sind dem Fachmann beispielsweise unter den Begriffen Sprühkühlung, Sprüherstarrung, Prillen oder Schmelzeverkapselung sowie Erstarren auf Kühlbändern, -walzen, Pastilliertellern und -bändern bekannt.

Bevorzugt werden die Schmelzen in einem ersten Schritt hergestellt, bevor die Diformiate zugegeben und suspendiert werden. Das Suspendieren kann batchweise im Rührkessel oder auch kontinuierlich in z.B. dafür geeigneten Pumpen oder infolge ausreichend hoher Turbulenz einfach in Injektoren und Rohrleitungen erfolgen. Möglich ist auch der Einsatz statischer Mischer. Die Schutzbeheizung der erforderlichen Anlagenteile – einschließlich der Leitungen und Zerstäubungsorgane – ist dem Fachmann bekannt.

Als Kühlgas kommen bevorzugt Luft und Stickstoff in Frage. Die Gasführung kann im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom erfolgen. Das Verfahren kann in klassischen Sprüh-, Prilltürmen oder sonstigen Behältern durchgeführt werden. Wirbelschichten mit und ohne Hold-up sind ebenfalls geeignet. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Die Abtrennung des Feststoffs ist z.B. in Zyklonen oder Filtern möglich. Alternativ ist das Auffangen des Feststoffs mit und ohne Nachkühlung in Wirbelschichten oder Mischern denkbar.

Als Zerstäubungsorgane sind Düsen (Ein- und Zweistoffdüsen oder Sonderbauformen) sowie Zerstäuberräder oder Zerstäuberscheiben oder -teller oder Zerstäuberkörbe - oder Sonderbauformen hiervon - geeignet.

In einer weiteren Ausführungsform zerstäubt und erstarrt man die so erhältlichen Dispersionen in Flüssigkeiten, in denen weder die Diformiate noch die Beschichtungsmittel löslich sind. Eine klassische Festflüssigtrennung mit anschließender Trocknung führen zur erfindungsgemäßen Zubereitung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Diformiate, bei dem man Diformiate, ggfls. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen in dem Beschichtungsmittel, dispergiert, in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide und anschließend einer Formgebung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterwirft.

Bei diesem Verfahren werden bevorzugt sehr feinkörnige Diformiate eingesetzt, die beispielsweise durch Fällung, Kristallisation, Sprühtrocknung oder Mahlung erhalten werden.

In einer Ausführungsform können den Diformiaten vor der Dispergierung in der lipophilen Komponente ein oder mehrere Emulgatoren und/oder Stabilisatoren zugegeben werden.

Die so erhaltenden Dispersionen (die Diformiate enthaltende Öltröpfchen) werden in einem anschließenden Verfahrensschritt in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide vorzugsweise Maisstärke emulgiert. Die so erhaltenen Emulsionen werden einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterworfen.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen die Diformiate an einen Träger gebunden.

Die Herstellung der Träger gebundenen Zubereitungen erfolgt nach dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren, wie z.B. durch Adsorption der erfindungsgemäßen Zubereitungen in flüssiger Form an die Trägersubstanzen.

### Anwendung

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich zur Verwendung in Futtermittel für Tiere (Tierfuttermitteln). Beispielsweise seien genannt: Schweine, Kühe, Geflügel und Haustiere, insbesondere Ferkel, Zuchtsauen, Mastschweine und Kälber.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Tierfuttermitteln in Form von Futtermittelzusatzstoffen.

Futtermittelzusatzstoffe sind gemäß Futtermittelgesetz insbesondere solche Stoffe, die einzeln oder in Form von Zubereitungen dazu bestimmt sind, Futtermitteln zugesetzt zu werden, um

- die Beschaffenheit der Futtermittel oder der tierischen Erzeugnisse zu beeinflussen, den Bedarf der Tiere an bestimmten Nähr- oder Wirkstoffen zu decken oder die tierische Erzeugung zu verbessern, insbesondere durch Einwirkung auf die Magen- und Darmflora oder die Verdaulichkeit der Futtermittel oder durch Verringerung von Belästigungen durch Ausscheidungen der Tiere, oder
- besondere Ernährungszwecke zu erreichen oder bestimmte zeitweilige ernährungsphysiologische Bedürfnisse der Tiere zu decken.

Als Futtermittelzusatzstoffe gelten weiterhin Stoffe, die durch Rechtsverordnung nach § 4 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe b des Futtermittelgesetzes als Zusatzstoffe zugelassen sind.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Prämixen für Tierfuttermittel. Prämixe sind Mischungen von Mineralstoffen, Vitaminen, Aminosäuren, Säureelementen sowie ggfls. Enzymen. Mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen ist es möglich Prämixe, enthaltend Diformiate herzustellen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Diformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (i) eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zu einem Prämix gibt
- (ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als sogenannte „Acidifier“. Unter Acidifier werden solche Stoffe verstanden, die den pH-Wert absenken. Dabei sind

sowohl solche Stoffe umfasst, die den pH-Wert im Substrat (z.B. Tierfutter) absenken als auch solche die den pH-Wert im Magen-Darm Trakt des Tier absenken.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Leistungsförderer. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Leistungsförderer für Schweine und Geflügel eingesetzt.

Tierfuttermittel werden so zusammengesetzt, dass der entsprechende Bedarf an Nährstoffen für die jeweilige Tierart optimal gedeckt wird. Im allgemeinen werden pflanzliche Futtermittelkomponenten wie Mais-, Weizen- oder Gerstenschrot, Sojavollbohnsenschrot, Sojaextraktionsschrot, Leinextraktionsschrot, Rapsextraktionsschrot, Grünmehl oder Erbsenschrot als Rohproteinquellen gewählt. Um einen entsprechenden Energiegehalt des Futtermittels zu gewährleisten, werden Sojaöl oder andere tierische oder pflanzliche Fette gegeben. Da die pflanzlichen Proteinquellen einige essentielle Aminosäuren nur in unzureichender Menge beinhalten, werden Futtermittel häufig mit Aminosäuren angereichert. Hierbei handelt es sich vor allem um Lysin und Methionin. Um die Mineralstoff- und Vitaminversorgung der Nutztiere zu gewährleisten, werden außerdem Mineralstoffe und Vitamine zugesetzt. Die Art und Menge der zugesetzten Mineralstoffe und Vitamine hängt von der Tierspezies ab und ist dem Fachmann bekannt (s. z.B. Jeroch et al., Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere, Ulmer, UTB). Zur Deckung des Nährstoff- und Energiebedarfs können Alleinfutter verwendet werden, die alle Nährstoffe im bedarfsdeckenden Verhältnis zueinander enthalten. Es kann das einzige Futter der Tiere bilden. Alternativ kann zu einem Körnerfutter aus Getreide ein Ergänzungsfutter gegeben werden. Hierbei handelt es sich um eiweiß-, mineralstoff- und vitaminreiche Futtermischungen, die das Körnerfutter sinnvoll ergänzen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich weiterhin als Konservierungsmittel, insbesondere als Konservierungsmittel für Grünfutter und/oder Tierfutter.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorteilhafterweise bei der Herstellung von Silage eingesetzt werden können. Sie beschleunigen die Milchsäuregärung bzw. Verhindern ein Nachgären. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen als Silierungsmittel (Silierhilfsmittel).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen in Düngemitteln.

## Ansprüche

## 1. Beschichtete Zubereitung, enthaltend

Diformiate der allgemeinen Formel

$\text{XH}(\text{COOH})_2$ , wobei  $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$

wobei das Beschichtungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoessäure und/oder Salzen der Benzoessäure und/oder Ester der Benzoessäure und/oder Derivaten der Benzoessäure und/oder Salzen der Benzoessäurederivate und/oder Ester der Benzoessäurederivate.

Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Diformiat Kaliumdiformiat eingesetzt wird.

3. Zubereitung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder Träger enthält.

4. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 20  $\mu\text{m}$  bis 5000  $\mu\text{m}$  vorliegt.

*1  $\mu\text{m}$  bis 10.000  $\mu\text{m}$ , insbesondere*

Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man

- (i) Diformiate, gegebenenfalls unter Zumischung weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe vorlegt
- (ii) die so erhaltene Mischung mit dem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen beschichtet.

6.

Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man

- (i) das Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt

- (ii) Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt

~~7~~ 8 Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man die Diformiate durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.

~~8~~ 9 Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man bei dem man

- (i) Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen in dem Beschichtungsmittel, dispergiert,
- (ii) in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccaride emulgiert
- (iii) und Formgebung durch Sprühung und anschliessender oder gleichzeitiger Trocknung unterwirft.

~~9~~ 10 Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Prämixen für Tierfuttermitteln.

~~10~~ 11 Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Futtermittelzusatzstoffen und/oder Tierfuttermitteln, insbesondere für Schweine, Geflügel und Kälber.

~~11~~ 12 Verfahren zur Herstellung eines Diformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (i) Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur einem Prämix gibt
- (ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

~~12~~ 13 Tierfuttermittel enthaltend eine Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche.

13. ~~14.~~ Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Leistungsförderer und/oder Wachstumsförderer.
14. ~~15.~~ Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Acidifier.
15. ~~16.~~ Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Konservierungsmittel.
16. ~~17.~~ Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Siliermittel.
17. ~~18.~~ Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Düngemitteln.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft beschichtete Zubereitung, enthaltend Diformiate der allgemeinen Formel  $XH(COOH)_2$ , wobei  $X = Na, K, Cs, NH_4$  wobei das Beschichtungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate sowie die Verwendung dieser Zubereitungen.

## Ansprüche

## 1. Beschichtete Zubereitung, enthaltend

Diformiate der allgemeinen Formel

$\text{XH}(\text{COOH})_2$ , wobei  $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$

wobei das Beschichtungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoessäure und/oder Salzen der Benzoessäure und/oder Ester der Benzoessäure und/oder Derivaten der Benzoessäure und/oder Salzen der Benzoessäurederivate und/oder Ester der Benzoessäurederivate .

Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Diformiat Kaliumdiformiat eingesetzt wird.

3. Zubereitung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder Träger enthält.

4. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 20  $\mu\text{m}$  bis 5000  $\mu\text{m}$  vorliegt.

5. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man

(i) Diformiate, gegebenenfalls unter Zumischung weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe vorlegt

(ii) die so erhaltene Mischung mit dem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen beschichtet.

6. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man

(i) Das Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt

(ii) Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt

7. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man die Diformiate vor der Beschichtung auf ein Trägermaterial aufbringt.

8. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man

- (i) Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen des Beschichtungsmittels dispergiert
- (ii) die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.

Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man bei dem man

- (i) Diformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagstoffen in dem Beschichtungsmittel, dispergiert,
- (ii) in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide vorzugsweise Maisstärke emulgiert
- (iii) und anschließend einer Sprühtrocknung unterwirft.

10. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Prämixen für Tierfuttermitteln.

11. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Futtermittelzusatzstoffen und/oder Tierfuttermitteln, insbesondere für Schweine, Geflügel und Kälber.

12. Verfahren zur Herstellung eines Diformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

- (iii) eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur einem Prämix gibt
- (iv) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

13. Tierfuttermittel enthaltend eine Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche.
14. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Leistungsförderer und/oder Wachstumsförderer.
15. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Acidifier.
16. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Konservierungsmittel.
17. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Siliermittel.
18. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Düngemitteln.